

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-259866

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 D
	4/66			4/66 A
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-59796

(22) 出願日 平成8年(1996)3月15日

(71) 出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 名倉 秀哲

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72) 発明者 山本 浩平

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72) 発明者 原田 吉郎

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

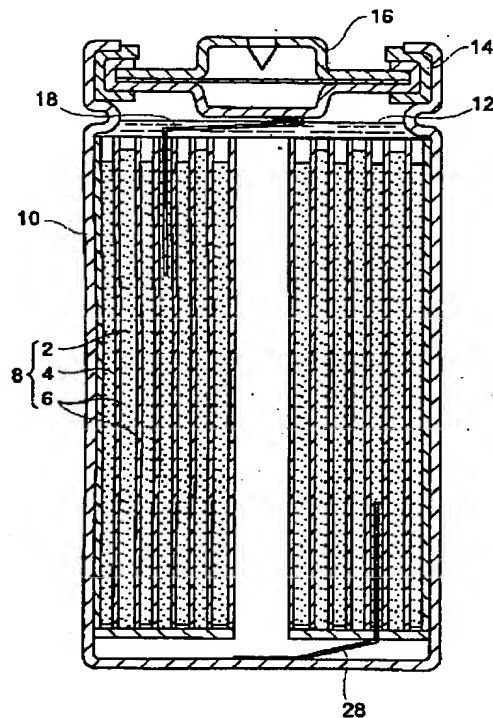
(74) 代理人 弁理士 一色 健輔 (外2名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極材料に吸蔵されたりチウムと銅製または銅合金製の基材との合金化を防止すること。

【解決手段】 リチウム二次電池は、シート状正極2とシート状負極4とをセパレータ6を介して積層しスパイラル状に巻回して形成した電極群8を、負極缶10の内部に収装し、負極缶内部に非水電解液12を注液してから、負極缶の開口端部にガスケット14を介して正極板16を封止し組み立てたものである。この電池では、正極2と負極4との間で一方が放出したりチウムイオンを他方が吸蔵するという可逆反応によって充放電を行うようになっている。負極4は銅製または銅合金製の薄板状基材にニッケルメッキ層を施し、ニッケルメッキ層の上に負極材料塗布層24を形成したものである。これにより、負極では、薄板状基材と負極材料との間にニッケルメッキ層が介在するので、負極材料がリチウムイオンを吸蔵したときに前記基材との合金化を防止することができる。



THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極(2)と負極(4)との間で一方が放出したリチウムイオンを他方が吸蔵するという可逆反応によって充放電を行うリチウム二次電池において、該負極(4)は、銅製または銅合金製の基材(20)にニッケルメッキ層(22)を施し、該ニッケルメッキ層(22)の上にリチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極材料塗布層(24)を形成してなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記基材として銅製または銅合金製のシート基材を用い、該シート基材の片面に前記ニッケルメッキ層を施し該シート基材の該ニッケルメッキ層の上に前記負極材料塗布層を形成したものを塗布シートとし、該塗布シートを中央部で2つに折り曲げ相互に重ね合わせて該負極材料塗布層が表裏両面に表出するようにしたもの、若しくは該塗布シートを2枚相互に重ね合わせ双方の該シート基材を互いに電気的に接続して該負極材料塗布層が表裏両面に表出するようにしたものを前記負極として用いてなることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池の負極の改良に係り、特に、この負極がリチウムの吸蔵放出を行う銅製または銅合金製の基材に負極材料塗布層を形成してなるリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般的に知られたリチウム二次電池としては、正極と負極との間で一方が放出したリチウムイオンを他方が吸蔵するという可逆反応によって充放電を行うものがある。この電池では、正極が正極活物質としてリチウム-金属複合酸化物などを備え、また、負極が負極材料としてリチウムイオンの吸蔵放出可能な炭素質材料などを備えている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記負極としては、例えば、前記負極材料にバインダーなどを加え、これを銅製または銅合金製の基材に塗布して、基材上に負極材料塗布層を形成し構成したものがある。

【0004】しかしながら、このような構成の負極では、負極材料が基材表面に直接塗布されていたので、負極材料がリチウムイオンを吸蔵したときに、そのリチウムイオンと、銅製または銅合金製の基材との間で合金化が生じ問題が起きていた。つまり、この合金化により生成された合金化物が負極材料塗布層と基材との間に介在し、これにより負極材料塗布層と基材との密着性が低下し、十分な密着面が確保されず、電池の容量低下などが引き起こされていたのである。

【0005】本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、負極材料に吸蔵されたリチウム

と銅製または銅合金製の基材との合金化を防止するリチウム二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明に係るリチウム二次電池にあつては、正極と負極との間で一方が放出したリチウムイオンを他方が吸蔵するという可逆反応によって充放電を行うリチウム二次電池において、該負極は、銅製または銅合金製の基材にニッケルメッキ層を施し、該ニッケルメッキ層の上にリチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極材料塗布層を形成してなる。

【0007】これにより、銅製または銅合金製の基材と負極材料との間には、ニッケルメッキ層が介在するので、負極材料がリチウムイオンを吸蔵したときに、負極材料のリチウムイオンと銅製または銅合金製の前記基材とが合金化することを防止することができる。

【0008】また、前記基材として銅製または銅合金製のシート基材を用い、該シート基材の片面に前記ニッケルメッキ層を施し該シート基材の該ニッケルメッキ層の上に前記負極材料を塗布したものを塗布シートとし、該塗布シートを中央部で2つに折り曲げ相互に重ね合わせて該負極材料が表裏両面に表出するようにしたもの、若しくは該塗布シートを2枚相互に重ね合わせ双方の該シート基材を互いに電気的に接続して該負極材料塗布層が表裏両面に表出するようにしたものを前記負極として用いてなる。このような構成の負極では、少なくともシート基材の片面にニッケルメッキ層を施せばよく、負極材料塗布層が表裏両面に表出したシート状の負極を簡便に形成することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明に係るリチウム二次電池について、添付図面に基づき詳述する。本発明に係るリチウム二次電池は、正極がリチウム-金属複合酸化物などを正極活物質として備え、また、負極がリチウムの吸蔵放出可能な炭素質材料などを負極材料として備えていて、正極と負極との間で一方が放出したリチウムイオンを他方が吸蔵するという可逆反応によって充放電を行うものである。すなわち、この電池では、充電を行うと正極の正極活物質からリチウムが放出されて負極の負極材料に吸蔵され、他方、放電時には、負極材料からリチウムが放出されて正極活物質に吸蔵されるようになっている。

【0010】図1は、本発明に係るリチウム二次電池の一例を示したものである。このリチウム二次電池は、シート状正極2とシート状負極4とをポリプロピレン製微多孔膜からなるシート状のセパレータ6を介して積層しスパイラル状に巻回して形成した電極群8を、有底筒状の負極缶10の内部に収装し、負極缶10内部に非水電解液12を注液してから、負極缶10の開口端部にガスケット14を介して正極板16を封止し組み立てたもの

である。

【0011】ここで、シート状正極2は、例えばLiCoO₂などからなるリチウム-金属複合酸化物と、例えば黒鉛などからなる導電材と、例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)などからなるバインダーとの混合粉末に、N-メチルピロリドンを混合し混練して作成したスラリー状のものを正極活物質とし、この正極活物質を例えば厚さ20μm程のアルミニウム箔などの金属製の基材の両面または片面に塗布し、乾燥及び圧延などを行って製作したものである。そして、このシート状正極

は、基材に固設接続された正極リード板を有し、図1に示すように、この正極リード板18が電極群8の上端面より延出して正極板16の下面に溶接接続されている。

【0012】他方、シート状負極4は、図2に示すように、銅製または銅合金製の薄板状基材20の表面に、ニッケルメッキ層22が施され、このニッケルメッキ層22の上に負極材料塗布層24が形成されて構成されている。ニッケルメッキ層22は、薄板状基材20の厚さが15μm程である場合に例えば1μm程施され、薄板状基材20の表裏両面若しくは片面に形成される。また、負極材料塗布層24も薄板状基材20の表裏両面若しくは片面に塗布される。

【0013】ここで、前記薄板状基材20は、例えば厚さ15μm程の銅箔や銅ホイルなどからなり、この薄板状基材20の他には、銅製または銅合金製であって多孔質状やネット状などの形態を有する基材がある。

【0014】また、前記負極材料塗布層24は、例えば人造黒鉛などのリチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素質材料などからなる負極材料と、例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)などからなるバインダーとの混合粉末に、N-メチルピロリドンを混合し混練して作成したスラリー状のものを前記薄板状基材20に塗布した後、乾燥及び圧延などを行って形成したものである。

【0015】また、シート状負極4の右端部には、負極材料塗布層24が形成されていない無塗布部26が設けられ、この無塗布部26の薄板状基材20の表面に負極リード板28が固設接続されている。この負極リード板28は、図1に示すように、電極群12の下端より延出して負極缶10の内底面に溶接接続されている。

【0016】また、他の形態のシート状負極4としては、同じく銅製または銅合金製のシート状基材を用いて、この薄板状基材の片面にニッケルメッキ層を施し、このニッケルメッキ層の上に負極材料塗布層を形成したものを塗布シートとし、この塗布シートを中央部で2つに折り曲げ相互に重ね合わせて負極材料塗布層が表裏両面に表出するようにしたものがある。また、この他、前記塗布シートを2枚相互に重ね合わせ双方のシート基材を互いに電氣的に接続して負極材料塗布層が表裏両面に表出するようにしたものなどがある。

【0017】これらの場合には、少なくとも薄板状基材

の片面にニッケルメッキ層を施せばよく、負極材料塗布層が表裏両面に表出したシート状の負極を簡便に形成することができる。

【0018】また、非水電解液12は、有機溶媒にリチウム塩などの電解質を溶解させたものである。ここで、有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチレンカーボネート(EC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)などが1種単独若しくは2種以上混合で用いられる。また、電解質としては、例えば、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄などがある。

【0019】このような構成を有するリチウム二次電池によれば、シート状負極4において、銅製または銅合金製の薄板状基材20と、負極材料塗布層24との間に、ニッケルメッキ層22が介在しているので、負極材料がリチウムイオンを吸蔵したときに、負極材料中のリチウムイオンと、銅製または銅合金製の薄板状基材20とが合金化することを防止することができる。これにより、負極材料塗布層と薄板状基材20との密着性を保持することができ、電池の容量保持性の向上を図ることができる。

【0020】以下に、本発明の効果を確認するために行った試験について説明する。この試験では、試験で用いるリチウム二次電池として図1に示すような電池の組み立てを行った。この電池のシート状正極は、LiCoO₂と黒鉛とポリフッ化ビニリデンとを比率85:8:7で混合し、これにより得た混合粉末にN-メチルピロリドンを混合し混練して作成したスラリー状の正極活物質を、厚さ20μm程のアルミニウム箔表面に塗布して乾燥及び圧延などを行い製作した。

【0021】また、シート状負極では、人造黒鉛とポリフッ化ビニリデンとを比率92:8で混合し、これにより得た混合粉末にN-メチルピロリドンを混合し混練してなるスラリー状のものを、厚さ15μm程の銅箔表面に施された厚さ1μm程のニッケルメッキ層の上に塗布し、さらに乾燥及び圧延などを行って負極材料塗布層を形成して図2に示すようなシート状負極を製作した。

【0022】これらシート状正極とシート状負極とをポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータとともに積層し巻回して外径17mm、高さ60mmの電極群とした。

【0023】この電極群を内径17.5mmの負極缶に収装し、負極缶内部に、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを比率1:1で混合した溶媒にLiPF₆を1mol/リットル溶解させて作成した非水電解液を注液した。さらに負極缶の開口端部にガスケットを介して正極板を封止して本発明品を得た。また、この本発明品と共に、前記シート状負極の銅箔にニッケルメッキ層を施さなかったものを比較品と

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09259866 A**

(43) Date of publication of application: **03.10.97**

(51) Int. Cl.

H01M 4/02

H01M 4/66

H01M 10/40

(21) Application number: **08059796**

(22) Date of filing: **15.03.96**

(71) Applicant: **FUJI ELELCTROCHEM CO LTD**

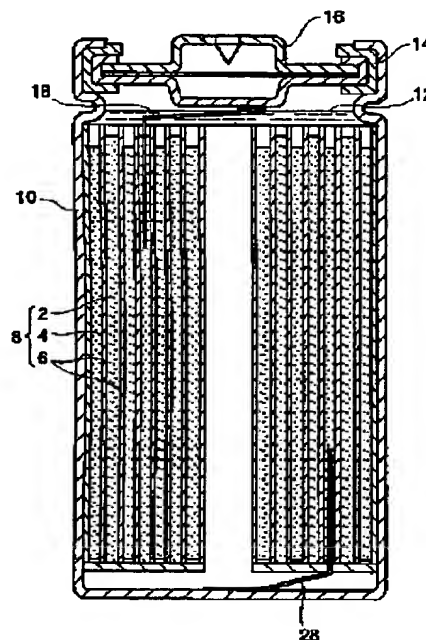
(72) Inventor:
NAGURA HIDEAKI
YAMAMOTO KOHEI
HARADA YOSHIRO

(54) **LITHIUM SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent lithium occluded in negative electrode material from being alloyed with base material of copper or copper alloy.

SOLUTION: For a lithium secondary battery, an electrode group 8 formed by spirally winding a sheet type positive electrode 2 and a sheet type negative electrode 4 to be laminated through a separator 6, it is contained in a negative electrode can 10, nonaqueous electrolyte 12 is injected into the negative electrode can, and a positive electrode plate 16 is sealed to an aperture end part of the negative electrode can through a gasket 14. In this battery, charge and discharge are performed by reversible reaction between the positive electrode 2 and the negative electrode 4 in which lithium ions discharged by one is occluded by the other. The negative electrode 4 is formed by applying a nicked plating layer on a thin plate base material of copper alloy, and forming a negative electrode material applied layer on the nickel plating layer. The nickel plating layer thus exists between the thin plate base material and the negative electrode material, lithium ions when occluded by the negative electrode material can be prevented from being alloyed with the base material.



COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-259866

(43) 公開日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 D
	4/66			4/66 A
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-59796

(22) 出願日 平成8年(1996)3月15日

(71) 出願人 000237721

富士電気化学株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 名倉 秀哲

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72) 発明者 山本 浩平

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

(72) 発明者 原田 吉郎

東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気
化学株式会社内

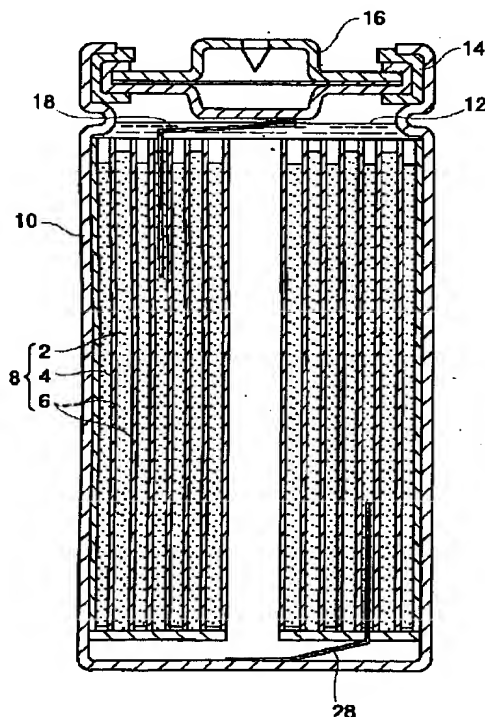
(74) 代理人 弁理士 一色 健輔 (外2名)

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 負極材料に吸蔵されたリチウムと銅製または銅合金製の基材との合金化を防止すること。

【解決手段】 リチウム二次電池は、シート状正極2とシート状負極4とをセパレータ6を介して積層しスパイラル状に巻回して形成した電極群8を、負極缶10の内部に収装し、負極缶内部に非水電解液12を注液してから、負極缶の開口端部にガスケット14を介して正極板16を封止し組み立てたものである。この電池では、正極2と負極4との間で一方が放出したリチウムイオンを他方が吸蔵するという可逆反応によって充放電を行うようになっている。負極4は銅製または銅合金製の薄板状基材にニッケルメッキ層を施し、ニッケルメッキ層の上に負極材料塗布層24を形成したものである。これにより、負極では、薄板状基材と負極材料との間にニッケルメッキ層が介在するので、負極材料がリチウムイオンを吸蔵したときに前記基材との合金化を防止することができる。



THIS PAGE BLANK (USPTO)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極（2）と負極（4）との間で一方が放出したリチウムイオンを他方が吸蔵するという可逆反応によって充放電を行うリチウム二次電池において、該負極（4）は、銅製または銅合金製の基材（20）にニッケルメッキ層（22）を施し、該ニッケルメッキ層（22）の上にリチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極材料塗布層（24）を形成してなることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項2】 前記基材として銅製または銅合金製のシート基材を用い、該シート基材の片面に前記ニッケルメッキ層を施し該シート基材の該ニッケルメッキ層の上に前記負極材料塗布層を形成したものを塗布シートとし、該塗布シートを中央部で2つに折り曲げ相互に重ね合わせて該負極材料塗布層が表裏両面に表出するようにしたもの、若しくは該塗布シートを2枚相互に重ね合わせ双方の該シート基材を互いに電気的に接続して該負極材料塗布層が表裏両面に表出するようにしたものを前記負極として用いてなることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池の負極の改良に係り、特に、この負極がリチウムの吸蔵放出を行う銅製または銅合金製の基材に負極材料塗布層を形成してなるリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般的に知られたリチウム二次電池としては、正極と負極との間で一方が放出したリチウムイオンを他方が吸蔵するという可逆反応によって充放電を行うものがある。この電池では、正極が正極活物質としてリチウム－金属複合酸化物などを備え、また、負極が負極材料としてリチウムイオンの吸蔵放出可能な炭素質材料などを備えている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、前記負極としては、例えば、前記負極材料にバインダーなどを加え、これを銅製または銅合金製の基材に塗布して、基材上に負極材料塗布層を形成し構成したものがある。

【0004】しかしながら、このような構成の負極では、負極材料が基材表面に直接塗布されていたので、負極材料がリチウムイオンを吸蔵したときに、そのリチウムイオンと、銅製または銅合金製の基材との間で合金化が生じ問題が起きていた。つまり、この合金化により生成された合金化物が負極材料塗布層と基材との間に介在し、これにより負極材料塗布層と基材との密着性が低下し、十分な密着面が確保されず、電池の容量低下などが引き起こされていたのである。

【0005】本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、負極材料に吸蔵されたリチウム

と銅製または銅合金製の基材との合金化を防止するリチウム二次電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明に係るリチウム二次電池にあつては、正極と負極との間で一方が放出したリチウムイオンを他方が吸蔵するという可逆反応によって充放電を行うリチウム二次電池において、該負極は、銅製または銅合金製の基材にニッケルメッキ層を施し、該ニッケルメッキ層の上にリチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極材料塗布層を形成してなる。

【0007】これにより、銅製または銅合金製の基材と負極材料との間には、ニッケルメッキ層が介在するので、負極材料がリチウムイオンを吸蔵したときに、負極材料のリチウムイオンと銅製または銅合金製の前記基材とが合金化することを防止することができる。

【0008】また、前記基材として銅製または銅合金製のシート基材を用い、該シート基材の片面に前記ニッケルメッキ層を施し該シート基材の該ニッケルメッキ層の上に前記負極材料を塗布したものを塗布シートとし、該塗布シートを中央部で2つに折り曲げ相互に重ね合わせて該負極材料が表裏両面に表出するようにしたもの、若しくは該塗布シートを2枚相互に重ね合わせ双方の該シート基材を互いに電気的に接続して該負極材料塗布層が表裏両面に表出するようにしたものを前記負極として用いてなる。このような構成の負極では、少なくともシート基材の片面にニッケルメッキ層を施せばよく、負極材料塗布層が表裏両面に表出したシート状の負極を簡便に形成することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明に係るリチウム二次電池について、添付図面に基づき詳述する。本発明に係るリチウム二次電池は、正極がリチウム－金属複合酸化物などを正極活物質として備え、また、負極がリチウムの吸蔵放出可能な炭素質材料などを負極材料として備えていて、正極と負極との間で一方が放出したリチウムイオンを他方が吸蔵するという可逆反応によって充放電を行うものである。すなわち、この電池では、充電を行うと正極の正極活物質からリチウムが放出されて負極の負極材料に吸蔵され、他方、放電時には、負極材料からリチウムが放出されて正極活物質に吸蔵されるようになっている。

【0010】図1は、本発明に係るリチウム二次電池の一例を示したものである。このリチウム二次電池は、シート状正極2とシート状負極4とをポリプロピレン製微多孔膜からなるシート状のセパレータ6を介して積層しスパイラル状に巻回して形成した電極群8を、有底筒状の負極缶10の内部に収装し、負極缶10内部に非水電解液12を注液してから、負極缶10の開口端部にガスケット14を介して正極板16を封止し組み立てたもの

THIS PAGE BLANK (USPTO)

である。

【0011】ここで、シート状正極2は、例えば LiCoO_2 などからなるリチウム-金属複合酸化物と、例えば黒鉛などからなる導電材と、例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)などからなるバインダーとの混合粉末に、N-メチルピロリドンを混合し混練して作成したスラリー状のものを正極活物質とし、この正極活物質を例えば厚さ $20\mu\text{m}$ 程のアルミニウム箔などの金属製の基材の両面または片面に塗布し、乾燥及び圧延などを行って製作したものである。そして、このシート状正極は、基材に固設接続された正極リード板を有し、図1に示すように、この正極リード板18が電極群8の上端面より延出して正極板16の下面に溶接接続されている。

【0012】他方、シート状負極4は、図2に示すように、銅製または銅合金製の薄板状基材20の表面に、ニッケルメッキ層22が施され、このニッケルメッキ層22の上に負極材料塗布層24が形成されて構成されている。ニッケルメッキ層22は、薄板状基材20の厚さが $15\mu\text{m}$ 程である場合に例えば $1\mu\text{m}$ 程施され、薄板状基材20の表裏両面若しくは片面に形成される。また、負極材料塗布層24も薄板状基材20の表裏両面若しくは片面に塗布される。

【0013】ここで、前記薄板状基材20は、例えば厚さ $15\mu\text{m}$ 程の銅箔や銅ホイールなどからなり、この薄板状基材20の他には、銅製または銅合金製であって多孔質状やネット状などの形態を有する基材がある。

【0014】また、前記負極材料塗布層24は、例えば人造黒鉛などのリチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素質材料などからなる負極材料と、例えばポリフッ化ビニリデン(PVDF)などからなるバインダーとの混合粉末に、N-メチルピロリドンを混合し混練して作成したスラリー状のものを前記薄板状基材20に塗布した後、乾燥及び圧延などを行って形成したものである。

【0015】また、シート状負極4の右端部には、負極材料塗布層24が形成されていない無塗布部26が設けられ、この無塗布部26の薄板状基材20の表面に負極リード板28が固設接続されている。この負極リード板28は、図1に示すように、電極群12の下端より延出して負極缶10の内底面に溶接接続されている。

【0016】また、他の形態のシート状負極4としては、同じく銅製または銅合金製のシート状基材を用いて、この薄板状基材の片面にニッケルメッキ層を施し、このニッケルメッキ層の上に負極材料塗布層を形成したものを塗布シートとし、この塗布シートを中央部で2つに折り曲げ相互に重ね合わせて負極材料塗布層が表裏両面に表出するようにしたものがある。また、この他、前記塗布シートを2枚相互に重ね合わせ双方のシート基材を互いに電氣的に接続して負極材料塗布層が表裏両面に表出するようにしたものなどがある。

【0017】これらの場合には、少なくとも薄板状基材

の片面にニッケルメッキ層を施せばよく、負極材料塗布層が表裏両面に表出したシート状の負極を簡便に形成することができる。

【0018】また、非水電解液12は、有機溶媒にリチウム塩などの電解質を溶解させたものである。ここで、有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチレンカーボネート(EC)、1,2-ジメトキシエタン(DME)などが1種単独若しくは2種以上混合で用いられる。また、電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 などがある。

【0019】このような構成を有するリチウム二次電池によれば、シート状負極4において、銅製または銅合金製の薄板状基材20と、負極材料塗布層24との間に、ニッケルメッキ層22が介在しているので、負極材料がリチウムイオンを吸蔵したときに、負極材料中のリチウムイオンと、銅製または銅合金製の薄板状基材20とが合金化することを防止することができる。これにより、負極材料塗布層と薄板状基材20との密着性を保持することができ、電池の容量保持性の向上を図ることができる。

【0020】以下に、本発明の効果を確認するために行った試験について説明する。この試験では、試験で用いるリチウム二次電池として図1に示すような電池の組み立てを行った。この電池のシート状正極は、 LiCoO_2 と黒鉛とポリフッ化ビニリデンとを比率85:8:7で混合し、これにより得た混合粉末にN-メチルピロリドンを混合し混練して作成したスラリー状の正極活物質を、厚さ $20\mu\text{m}$ 程のアルミニウム箔表面に塗布して乾燥及び圧延などを行い製作した。

【0021】また、シート状負極では、人造黒鉛とポリフッ化ビニリデンとを比率92:8で混合し、これにより得た混合粉末にN-メチルピロリドンを混合し混練してなるスラリー状のものを、厚さ $15\mu\text{m}$ 程の銅箔表面に施された厚さ $1\mu\text{m}$ 程のニッケルメッキ層の上に塗布し、さらに乾燥及び圧延などを行って負極材料塗布層を形成して図2に示すようなシート状負極を製作した。

【0022】これらシート状正極とシート状負極とをポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータとともに積層し巻回して外径17mm、高さ60mmの電極群とした。

【0023】この電極群を内径17.5mmの負極缶に収装し、負極缶内部に、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを比率1:1で混合した溶媒に LiPF_6 を 1mol/l リットル溶解させて作成した非水電解液を注液した。さらに負極缶の開口端部にガasketを介して正極板を封止して本発明品を得た。また、この本発明品と共に、前記シート状負極の銅箔にニッケルメッキ層を施さなかったものを比較品と

THIS PAGE BLANK (USPTO)

して組み立てた。

【0024】そして、これら本発明品及び比較品に対し、充電条件を定電流500mA、定電圧4.1Vとし、また放電条件が定電流500mA、終止電圧3Vとして充放電を繰り返す充放電サイクル試験を行った。このとき、各サイクル毎に放電容量を測定した。この測定結果から、各サイクルについて、充電容量に対する放電容量の割合を容量維持率として求め、横軸にサイクル数、縦軸に容量維持率を取り、図3にグラフとして示した。

【0025】この図3から、本発明品では充放電を重ねても約98%ほどの高い容量維持率が安定し保持されているのに対し、比較品では、初め数回の充放電で容量維

* 持率が大幅な低下しており、その後回復もなく、本発明品に比べてロス容量が大きいことが認められる。このことから、本発明品の方が比較品に比べてロス容量が少なく、充放電サイクル特性に優れていることが確認された。

【0026】また、前記本発明品及び比較品については、1回充放電を行い、2回目の充電を行った後、温度約60℃の環境下で20日間にわたる保存を行った。そして、保存直後、2回目の放電を行って2回目の容量維持率を求め、さらに3回目の充放電を行って3回目の容量維持率を求め、以下の表2に示した。

【0027】

【表1】

	60℃・20日間保存後 2回目の容量維持率	3回目の容量維持率
本発明品	約83%	約96%
比較品	約70%	約85%

この表1から、前記保存後得た2回目の容量維持率については、比較品では約70%であるのに対し、本発明品では約83%であり、本発明品の方が保存によるロスが少ないことが認められる。また、保存後の3回目の容量維持率については、比較品では約85%であるのに対し、本発明品では約96%となっていて、保存後においても本発明品の方が比較品に比べて劣化が少ないことが認められる。これらのことから、本発明品の方が、従来品に比べて保存特性に優れていることが確認された。

【0028】

【発明の効果】以上、発明の実施の形態で詳述したように、本発明に係るリチウム二次電池によれば、銅製または銅合金製の基材にニッケルメッキ層を施し、ニッケルメッキ層の上にリチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極材料塗布層を形成したものを負極としたことで、基材と負極材料との間にニッケルメッキ層が介在し、負極材料がリチウムイオンを吸蔵したときに、負極材料中のリチウムイオンと前記基材との合金化を防止することができるので、負極材料塗布層と基材との密着性を保持して電池の容量保持性の向上を図ることができる。

【0029】また、前記基材として銅製または銅合金製 ※40

※のシート基材が中央部で2つに折り曲げられ相互に重ね合わされたり、またこのシート基材が2枚相互に重ね合わされて負極に用いられる場合には、少なくともシート基材の片面にニッケルメッキ層を施せばよく、負極材料が表裏両面に表出したシート状の負極を簡便に形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るリチウム二次電池の内部構造を示した縦断面図である。

【図2】本発明に係るリチウム二次電池のシート状負極の断面構造を示した一部破断斜視図である。

【図3】本発明品及び比較品に係る容量維持率特性を示したグラフである。

【符号の説明】

2 シート状正極

6 セパレータ

10 負極缶

14 ガスケット

18 正極リード板

22 ニッケルメッキ層

26 無塗布部

4 シート状負極

8 電極群

12 電解液

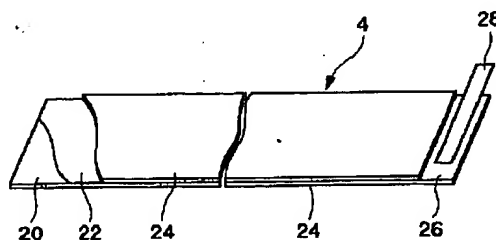
16 正極板

20 薄板状基材

24 負極材料塗布層

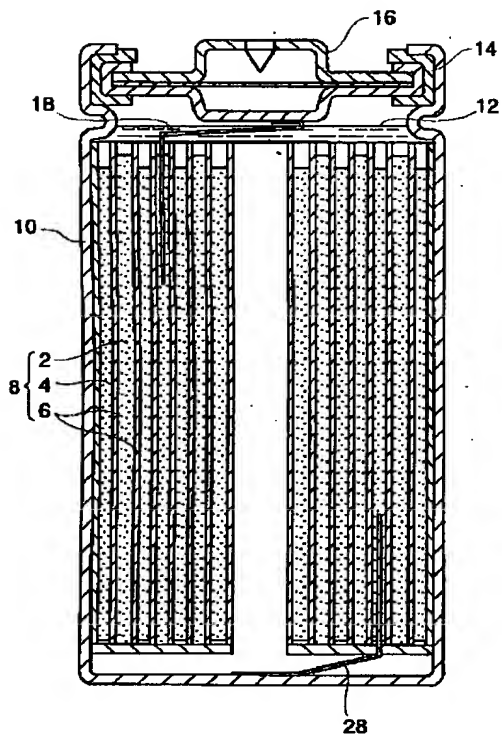
28 負極リード板

【図2】

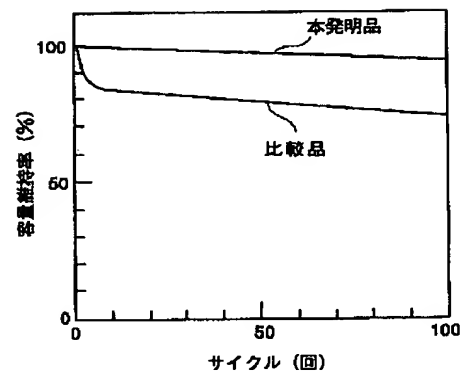


THIS PAGE BLANK (USPTO)

【図 1】



【図 3】



THIS PAGE BLANK (USPTO)